

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 715 407

②1 N° d'enregistrement national : **94 01111**

⑤1 Int Cl^e : C 08 L 83/10, C 08 K 3/24, B 29 C 33/40, 35/08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.01.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 28.07.95 Bulletin 95/30.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société Anonyme: RHÔNE
POULENC CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Peccoux Pierre-Michel et Champion
Gilles.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Matériau élastomère pour la réalisation de moules hautes fréquences, procédé de moulage hautes fréquences et moules faisant application dudit matériau.

⑤7 La présente invention concerne un matériau élastomère destiné à la réalisation de moules pour le moulage de matières plastiques durcissables, par activation au moyen d'un rayonnement électromagnétique dont la fréquence appartient à l'un des domaines suivants: hautes fréquences, très hautes fréquences, ultra hautes fréquences, comprenant au moins une composition élastomère silicone vulcanisable à froid (EVF) et une charge minérale, caractérisé en ce que la composition élastomère silicone est du type de celles réticulables par hydrosilylation (ou poly-addition,) et en ce que la charge comporte au moins un composé céramique. De préférence, le composé céramique est le titanate de baryum (BaTiO_3), de calcium (CaTiO_3), de strontium (SrTiO_3), le zirconate de magnésium (MgZrO_3) ou un mélange de ceux-ci, le titanate de baryum étant plus particulièrement préféré.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de moules à partir du susdit matériau, ainsi qu' le moul et le procédé de moulage incidents.

Application: moulage hautes fréquences.

FR 2 715 407 - A1



L'invention est relative à la technologie des moules ou matrices, utiles dans la reproduction à l'identique de formes en matières plastiques et durcissables par activation, au moyen d'un rayonnement électromagnétique dont la fréquence appartient à l'un des domaines suivants :

- 5 - hautes fréquences,
- très hautes fréquences,
- ultra hautes fréquences.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un nouveau matériau élastomère particulièrement adapté pour la réalisation de tels moules. Elle concerne, également, la fabrication de ces derniers, les procédés de moulage hautes fréquences en faisant application, ainsi que les moules, en eux-mêmes, réalisés à partir du nouveau matériau élastomère.

Classiquement, les techniques de moulage considérées sont celles dans lesquelles l'on injecte de la matière plastique dans un moule à une température où elle est à l'état liquide, à une pression de l'ordre de quelques bars, cette matière plastique étant ensuite chauffée et durcie par un rayonnement électromagnétique. La forme obtenue est ensuite refroidie avant démoulage.

Le moulage haute fréquence est utilisé depuis très longtemps dans de nombreux secteurs industriels et, en particulier, dans l'industrie automobile notamment, pour la fabrication de joints en polychlorure de vinyle (PVC).

A cet égard, on connaît les demandes de brevets EP 0 333 538 et 0 436 438 qui décrivent l'encapsulation de vitres automobiles par des joints en polychlorure de vinyle ou en polyuréthane e. g.

Dans cette technique de moulage hautes fréquences, le moule est évidemment un élément déterminant, qui doit respecter un certain nombre de contraintes.

En premier lieu, il doit être réalisé en un matériau autant que possible transparent aux ondes électromagnétiques, qui peuvent être des ondes à hautes fréquences (HF), à très hautes fréquences (THF) ou à ultra hautes fréquences (UHF ou micro-ondes). Cette transparence est nécessaire pour éviter l'échauffement du moule par consommation d'ondes électromagnétiques, au détriment du phénomène

d'activation et de durcissement de la matière plastique à mouler. Le reflet de cette propriété essentielle du matériau du moule est donnée par : e. g $\epsilon' \geq 4,5$, de préférence à 5,0, à 27 MHz.

Il y a lieu de tenir compte, également, de la dissipation calorifique (tangente δ) du matériau. Cette variable doit tendre, de préférence, vers de faibles valeurs ($\text{tg } \delta \leq 10^{-3}$) et être également associée à une bonne conductivité thermique ($\geq 0,5 \text{ W.m.K}$), de façon à permettre un démoulage plus rapide.

En second lieu, il est également important que le matériau du moule possède une dureté suffisamment élevée, par exemple comprise entre 50 et 90 en dureté SHORE, pour avoir une tenue mécanique correcte.

Outre la dureté, le matériau doit, avantageusement, posséder des caractéristiques mécaniques appropriées, à savoir, notamment :

- un allongement à la rupture, de préférence supérieur ou égal à 70 %,
- une résistance à la rupture, de préférence supérieure ou égale à 2 MPa.

En pratique, il est préférable que le matériau du moule garde une certaine souplesse, tout en étant suffisamment dur pour garantir une stabilité dimensionnelle de l'empreinte, cette souplesse facilitant entre autres le démoulage. Par surcroît, il est à noter que le fait de présenter des propriétés lubrifiantes de surface n'est certainement pas un handicap dans la perspective du démoulage de la pièce formée.

Il est en outre intéressant que ce matériau soit facilement usinable, pour réaliser des formes variées lorsqu'il est façonné sous forme solide. Le moule peut, éventuellement, être obtenu à partir d'un système précurseur se présentant sous forme liquide, de façon à permettre sa mise en forme d'empreinte avant durcissement. A cette fin, il est clair que ces formes liquides doivent satisfaire à certaines exigences sur le plan de la rhéologie.

Enfin, il est avantageux que le matériau du moule soit de nature telle qu'il permette d'obtenir une fermeture étanche après réunion et mise en contact des deux demi-empreintes qui constituent, généralement, le moule.

Compte tenu de ces contraintes, certaines compositions élastomères silicones se sont ainsi imposées en tant que matériaux constitutifs des matrices utilisées en moulage HF, de matières plastiques durcissables. Mais il s'est avéré

nécessaire de compenser la relative faiblesse de ces matériaux silicones en ce qui concerne la permittivité diélectrique, par ajout de charges minérales, en particulier céramiques.

5 A cet égard, on peut citer le livre "Physics of Dielectrics" de BUNGET et POPESCU, (1984), qui divulgue l'association de charges minérales à base de titane ou de titanate mixte de baryum ou strontium, avec des matériaux polymères en général et des silicones élastomères en particulier, pour augmenter la permittivité diélectrique.

10 De même, le brevet US 4 412 029 est relatif à des matériaux diélectriques, élastiques et destinés à influencer les champs électriques dans des systèmes à haut voltage et à courant de puissance, pour lesquels on recherche une constante diélectrique (permittivité) élevée. Ce document évoque les associations de compositions élastomères avec des charges, telles que le dioxyde de titane, le titanate de baryum. Il rappelle également la possibilité de régler précisément la permittivité
15 du matériau en jouant sur la fraction volumique de titanate de baryum. Il n'omet pas de mentionner l'inconvénient que représente l'excès de charges minérales vis-à-vis des propriétés mécaniques et, en particulier, de l'élasticité.

Le brevet US 4 441 876 décrit une empreinte pour le moulage hautes fréquences de matières plastiques, réalisée en élastomère silicone vulcanisable à froid
20 par polycondensation d'un réactif polysiloxanique dihydroxylé avec des réticulants de type organosilanes, ledit élastomère étant additionné de titanate de calcium, à des fins d'ajustement de la constante diélectrique.

Enfin, les demandes de brevets EP 0 333 538 et 0 436 438 décrivent des moules hautes fréquences réalisés à partir d'un élastomère silicone (RTV 3110 +
25 RTV 3112 + catalyseur S de Corning) vulcanisable à froid par polycondensation.

Cependant, toutes les matrices pour le moulage hautes fréquences, fabriquées à partir de ces compositions élastomères silicone connues, éventuellement chargées en céramique, souffrent toujours d'un grave défaut. En effet, étant soumis
à des températures relativement élevées (60-120° C) au cours du moulage hautes
30 fréquences, et ce pour un nombre important de reproductions, les moules sont sujets à un phénomène de dégradation thermique. Ce dernier s'observe après relativement

peu de reproductions (30) et se traduit par un net ramollissement du moule, ce qui le rend impropre à une utilisation plus longue, sauf à accepter une diminution notable de qualité.

Dans cet état de l'art, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un matériau élastomère destiné, en particulier, à la réalisation de moules pour le moulage HF de matières plastiques durcissables, remédiant, notamment, aux inconvénients visés ci-dessus de carence ou de manque de stabilité de propriétés mécaniques à l'état durci ou non.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un matériau élastomère de construction de moules HF, qui constitue, en outre, un bon compromis technique au regard:

- de la transparence aux rayonnements électromagnétiques hautes fréquences,
- de la capacité d'évacuation de la chaleur,
- et des propriétés mécaniques idoines.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un matériau élastomère qui puisse être modelable dans toutes les formes d'empreintes voulues et qui permette un démoulage rapide et aisé, tout en restant relativement économique.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un matériau élastomère qui conserve ses propriétés physiques pour un très grand nombre de cycles de reproduction par moulage HF.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé de moulage de matières plastiques durcissables par activation hautes fréquences, ainsi qu'un moule pour la mise en oeuvre dudit procédé, qui bénéficient de tous les avantages inhérents au matériau élastomère dont le cahier des charges est exposé supra.

Ces objectifs et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne, tout d'abord, un matériau élastomère destiné à la réalisation de moules pour le moulage de matières plastiques durcissables par activation au moyen d'un rayonnement électromagnétique dont la fréquence appartient à l'un des domaines suivants : hautes fréquences, très hautes fréquences, ultra hautes fréquences, comprenant au moins une composition élastomère silicone vulcanisable à froid (EVF) et une charge minérale, caractérisé :

- en ce que la composition élastomère silicone est du type de celles réticulables par hydrosilylation (ou polyaddition)
- et en ce que la charge comporte au moins un composé céramique.

5 Il est du mérite de la Demanderesse :

- d'avoir sélectionné une composition de silicone, mono ou bicomposante, de type polyaddition durcissable à froid, par des réactions catalytiques d'hydrosilylation,
- et de l'avoir associée à une charge comportant au moins un composé céramique.

10 Conformément à une disposition préférée de l'invention, le composé céramique est choisi parmi :

- les ferrites et/ou les sels complexes de formule :



dans laquelle :

- 15 . M^1 est un métal alcalinoterreux,
- . M^2 est un métal sélectionné dans la colonne 4b de la classification périodique, telle que publiée dans la 64ème édition du "HANDBOOK OF CHEMISTRY",
- et/ou les mélanges de ces céramiques.

20 A titre d'exemples de composés céramiques plus particulièrement adaptés, on peut citer le titanate de baryum ($BaTiO_3$), de calcium ($CaTiO_3$) ou de strontium ($SrTiO_3$) ou bien encore le zirconate de magnésium ($MgZrO_3$). A titre d'exemples d'autres composés céramiques envisageables et appartenant à l'espèce des ferrites, on peut citer les composés de formule : MFe_2O_4 avec $M = Mn, Cu, Ni$ ou Zn .

25 Tous les mélanges des susdits composés sont également à prendre en considération.

Il est à souligner que le titanate de baryum est plus particulièrement préféré.

30 Sur la plan quantitatif, le composé céramique est présent à raison de 10 à 200, de préférence de 30 à 150 parties en poids pour 100 parties en poids de la composition élastomère silicone.

De façon privilégiée, la composition élastomère silicone comprend :

- (I) - au moins un organopolysiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, de préférence vinyles, liés au silicium,
- 5 (II) - au moins un organopolysiloxane présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium,
- (III) - une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, qui est un composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,

la réticulation de cette composition s'opérant par addition (hydrosilylation) d'au
10 moins un groupe vinyle de (I) sur au moins une fonction hydrure de (II) et étant catalysée par (III).

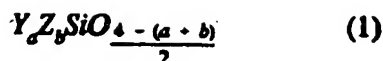
Ce matériau ainsi réticulé peut avoir été modelé dans la forme de l'empreinte avant durcissement et/ou usiné, façonné par tout moyen approprié, pour obtenir, in fine, le moule visé.

15 L'ajustement de la densité de réticulation est importante au regard de la dureté idéale que l'on souhaite atteindre pour le moule. Selon une disposition avantageuse de l'invention, cet ajustement se fait au travers des proportions de (I) et de (II), qui sont telles que le rapport molaire des atomes d'hydrogène liés au silicium dans (II) sur les radicaux vinyles liés au silicium dans (I), est compris entre
20 0,4 et 10, de préférence entre 0,6 et 5.

Les groupes alcényles, de préférence vinyles, de (I) et les atomes d'hydrogène de (II) sont, généralement, liés à des atomes de silicium différents.

Au sens de l'invention, le matériau élastomère considéré est constitué :
- aussi bien par le réticulat obtenu après réaction d'hydrosilylation (addition) de
25 polyorganosiloxane (I) porteurs de groupes à insaturation alcényle, de préférence vinyle, avec des organopolysiloxanes (II) porteurs de fonctions hydrures, en présence de complexes de platine,
- que des systèmes précurseurs à l'état non réticulé.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, l'organopolysiloxane
30 (I) présente de motifs de formule :
dans laquelle :



- Y est un groupe vinyle,
- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle et totyle et phényle,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



- 10 dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

L'organopolysiloxane (I) peut être uniquement formé de motifs de formule (1) ou peut contenir, en outre, des motifs de formule (2). De même, il peut présenter une structure linéaire ramifiée cyclique ou en réseau. Son degré de polymérisation est, de préférence, compris entre 2 et 5 000.

Z est généralement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, 60 % molaire au moins des radicaux Z étant des radicaux méthyle.

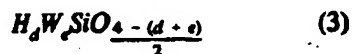
Des exemples de motifs siloxyle de formule (1) sont le motif vinyldiméthylsiloxane, le motif vinylphénylméthylsiloxane et le motif vinylsiloxane.

20 Des exemples de motifs siloxyle de formule (2) sont les motifs $SiO_{4/2}$, diméthylsiloxane, méthylphénylsiloxane, diphénylsiloxane, méthylsiloxane et phénylsiloxane.

Des exemples d'organopolysiloxanes (I) sont les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à

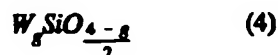
extrémités diméthylvinylsilyle, les méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

Suivant une autre caractéristique préférée de l'invention, l'organopolysiloxane (II) comporte des motifs siloxyle de formule :



dans laquelle :

- 5 - W est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus et, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xyle et toyle et phényle,
- 10 - d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2, d + e a une valeur comprise entre 1 et 3, - éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

- 15 L'organopolysiloxane (II) peut être uniquement formé de motifs de formule (3) ou comporte en plus des motifs de formule (4).

L'organopolysiloxane (II) peut présenter une structure linéaire ramifiée cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est supérieur ou égal à 2. Plus généralement, il est inférieur à 5 000.

- 20 Le groupe W a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

Des exemples de motifs de formule (3) sont :



Les exemples de motifs de formule (4) sont les mêmes que ceux donnés plus haut pour les motifs de formule (2).

- 25 Des exemples d'organopolysiloxanes (II) sont :

- les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les copolymères diméthylhydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,
- les copolymères diméthylhydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques.

Le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène liés au silicium dans l'organopolysiloxane (I) sur le nombre de groupes à insaturation alcényle de l'organopolysiloxane (II) est compris entre 0,4 et 10, de préférence entre 0,6 et 5.

L'organopolysiloxane (I) et/ou l'organopolysiloxane (II) peuvent être dilués dans un solvant organique non toxique compatible avec les silicones.

Les organopolysiloxanes (I) et (II) en réseau sont dénommés couramment résines silicones.

Les bases de compositions silicones polyaddition peuvent ne comporter que des organopolysiloxanes (I) et (II) linéaires comme, par exemple, celles décrites dans les brevets US : US-A-3 220 972, US-A-3 697 473 et US-A-4 340 709 ou comporter à la fois des organopolysiloxanes (I) et (II) ramifiés ou en réseau, comme par exemple celles décrites dans les brevets américains : US-A-3 284 406 et US-A-3 434 366.

Les catalyseurs (III) sont également bien connus.

On utilise, de préférence, les composés du platine et du rhodium.

On peut, en particulier, utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, les complexes du platine et d'organosiloxanes vinylés décrits dans les brevets US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730.

Le catalyseur généralement préféré est le platine.

Dans ce cas, la quantité pondérale de catalyseur (III), calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 2 et 400 ppm, de préférence entre 5 et 200 ppm basés sur le poids total des organopolysiloxanes (I) et (II).

Pour optimiser les performances du matériau élastomère selon l'invention,

la charge (de préférence minérale) est complétée par au moins un autre agent de renfort sélectionné parmi les matières siliceuses, de préférence parmi la liste de produits suivants : silices amorphes (silice de pyrogénation) ou cristallines (quartz), avantageusement sous forme broyée, diatomées ... et leurs mélanges.

5 De façon pratique mais non limitative, l'agent de renfort employé est un mélange de quartz et de diatomées.

Sur le plan pondéral, on préfère mettre en oeuvre, pour 100 parties en poids de compositions élastomères silicones, une quantité d'agent de renfort inférieure ou égale à 120 parties en poids, de préférence à 100 parties en poids.
10 Idéalement mais non limitativement, cette quantité est comprise entre 20 et 90, de préférence entre 40 et 60 parties en poids. Elle est, par exemple, de l'ordre de 50 parties en poids.

Avantageusement, la composition élastomère silicone comprend au moins un ralentisseur de la réaction d'addition, choisi parmi les polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques et substitués par au moins un alcényle, le
15 tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré.

Un tel ralentisseur est présent à raison de 3 000 ppm au maximum, de préférence à raison de 100 à 2 000 ppm par rapport au poids total des organopolysiloxanes (I) et (II).

20 Dans le cas où la composition élastomère silicone est du type bicomposant vulcanisable à froid, le matériau élastomère selon l'invention peut se présenter sous forme de système précurseur non durci et en deux parties A et B, séparées et de nature différente, l'une de ces parties A ou B comprenant le catalyseur (III) et/ou une seule espèce (I) ou (II) de polyorganosiloxane.

25 Dans ce cas de figure, on fige le moule dans une forme d'empreinte donnée en mettant en présence les parties A et B. A cette fin, il convient que la composition des parties A et B soit établie de telle sorte que leurs viscosités intrinsèques permettent leur mélange et leur façonnage, dans la forme d'empreinte visée pour les moules avant durcissement.

30 On donne ci-après un exemple d'un matériau élastomère selon l'invention réalisé à partir d'une composition élastomère silicone bicomposante réticulant à

température ambiante ou à la chaleur par des réactions d'addition, d'une charge, d'un catalyseur et d'un ralentisseur, sans distinguer les parties A et B bicomposantes du système précurseur.

Ce matériau est donc composé de :

- 5 (a) - 100 parties en poids d'au moins une huile diorganopolysiloxane linéaire bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif vinyl-diorganosilyle, dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, au moins 60 % molaire de ces radicaux étant des radicaux méthyle et présentant une viscosité
- 10 allant de 400 à 10 000 mPa.s à 25° C,
- (a') - 0 à 80 parties, de préférence 5 à 50 parties en poids d'au moins une huile vinylée de nature (a), mais présentant une viscosité allant de 5 à 400 mPa.s à 25° C,
- (b) - au moins un organohydrogénopolysiloxane choisi parmi les
- 15 homopolymères et les copolymères linéaires ou en réseau présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques, liés aux atomes de silicium, sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle et 60 % au moins de ces radicaux étant des radicaux méthyle et présentant une
- 20 viscosité allant de 5 à 500 mPa.s à 25° C, le produit (b) étant utilisé en quantité telle que le rapport molaire des fonctions hydrures sur les groupes vinyles apportés par les huiles (a) et (a') est compris entre 1 et 4,
- (c) - une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur au platine,
- 25 (d) - 20 à 200 parties en poids, de préférence de 50 à 150 parties en poids de composé céramique pour 100 parties en poids de l'ensemble des organopolysiloxanes (a) + (a') + (b),
- (e) - 0 à 100 parties en poids, de préférence de 20 à 60 parties en poids d'agents de charge de renfort (de type quartz broyé, diatomée, etc,
- 30 comme défini supra) pour 100 parties en poids de l'ensemble des organopolysiloxanes (a) + (a') + (b),

- (f) - 0 à 3 000 ppm, de préférence 100 à 2 000 ppm, de ralentisseur(s) défini(s) ci-avant, basés sur le poids de l'ensemble des organosiloxanes (a) + (a') + (b).

La quantité pondérale de catalyseur (c) est comprise entre 2 et 400 ppm, de préférence entre 5 et 200 ppm basés sur le poids de l'ensemble (a) + (a') + (b).

La viscosité dont il est question dans le présent exposé est la viscosité dynamique à 25° C dite "Newtonienne", c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

Conformément à l'invention, on peut préparer le matériau élastomère à partir d'une composition élastomère silicone bicomposante A-B, en procédant comme suit :

- on prépare la partie A du bicomposant en mélangeant une charge contenant au moins un composé céramique selon l'invention et, éventuellement, un ou plusieurs agents de charge de renfort et/ou un ou plusieurs ralentisseurs de réticulation, avec au moins une partie des polyorganosiloxanes (I) à insaturation alcényle (ladite partie correspondant, par exemple, à 60 à 99 % en poids desdits polyorganosiloxanes) avec la totalité des polyorganosiloxanes (II) à fonction hydruire ;
- on prépare, par ailleurs, la partie B du bicomposant en associant le catalyseur (III) avec le reste des polyorganosiloxanes (I) insaturés, de l'ordre de 10 à 40 % en poids ;
- et on mélange enfin, de façon homogène, la partie A et la partie B ainsi obtenues.

Les matériaux élastomères selon l'invention sont caractérisés par une permittivité diélectrique ϵ' mesurée à 27 MHz supérieure à 4,0, de préférence à 4,5 et, plus préférentiellement encore, à 5. La mesure de cette variable s'opère, de manière classique, selon les indications des techniques, e. g. de normes AFNOR NFC 26230 et CEI 250.

En ce qui concerne leur capacité à évacuer la chaleur, il convient d'observer que les matériaux selon l'invention ont une tangente δ inférieure à 10^{-2} .

La tangente δ correspond à l'angle de perte ϵ''/ϵ' .

La dureté, qui est un paramètre également important pour ces matériaux constitutifs du moule HF, s'établit entre 50 et 80 unités dureté SHORE A (DSA), mesurées 96 heures après la réticulation.

5 S'agissant de leurs propriétés mécaniques, ces matériaux ont un allongement à la rupture supérieur à 70 %, de préférence à 100 % et, plus préférentiellement encore, à 105 %, tandis que leur résistance à la rupture est supérieure ou égale à 2 MPa.

10 La présente invention concerne également un procédé de fabrication de moules pour le moulage de matières plastiques durcissables, par activation au moyen d'un rayonnement électromagnétique, dont la fréquence appartient à l'un des domaines suivants : hautes fréquences, très hautes fréquences, ultrahautes fréquences, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en oeuvre le matériau élastomère de l'invention décrit ci-avant.

15 Au cas où ledit matériau se présente sous la forme d'un système, précurseur, liquide bicomposants, il convient ensuite de le faire durcir par mélange de ses parties A et B et développement de l'hydrosilylation entre les groupements à insaturation alcényle (vinyle) et les fonctions hydrures appartenant, respectivement, aux deux types de polyorganosiloxanes présents, cette réaction se déroulant en
20 présence d'une quantité catalytique de platine ou d'un analogue.

Ce durcissement peut être effectué en imposant une forme d'empreinte au mélange AB en cours de réticulation.

Cette forme d'empreinte peut également être obtenue sur le matériau durci par usinage à l'aide de tout outil approprié, fraise, presse, etc.

25 Le moule ainsi obtenu peut être un moule de joint de voiture ou de tout autre article pouvant être fabriqué par moulage hautes fréquences de matières plastiques durcissables, telles que le PVC, le polyuréthane ou analogues.

30 Ce moule, qui constitue un autre objet de l'invention, possède une stabilité conformationnelle et dimensionnelle remarquables. Il permet ainsi d'effectuer au moins 900 cycles de reproduction par moulage, sans qu'apparaissent les signes d'une usure précoce. En particulier, on n'observe pas de ramollissement

comme sur les moules en matériaux élastomères de l'art antérieur. C'est par ailleurs un matériau très permittif aux rayonnements électromagnétiques et doué, en outre, d'une bonne capacité d'évacuation de la chaleur. Sa nature au silicone lui confère des propriétés lubrifiantes, particulièrement appréciables au démoulage.

5 Enfin, l'invention est également relative à un procédé de moulage selon lequel on injecte de la matière plastique durcissable, de préférence à l'état fluide, dans un moule constitué par du matériau élastomère conforme à l'invention, puis on active, ensuite, cette matière plastique par un rayonnement électromagnétique dont la fréquence appartient à l'un des domaines suivants :

- 10 - hautes fréquences,
 - très hautes fréquences,
 - ultra hautes fréquences.

 Pour plus de détails, on peut se référer à la demande de brevet
EP 0 333 538.

15 La présente invention sera mieux comprise, ses avantages ainsi que ses variantes de réalisation ressortiront bien des exemples qui suivent de préparation de matériaux élastomères conformes à l'invention.

EXEMPLE

20

**PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU ÉLASTOMÈRE DESTINÉ À LA PRÉPARATION DE
MOULES
POUR MOULAGES HAUTE FRÉQUENCE, À PARTIR D'UN SYSTÈME DE SILICONES
BICOMPOSANTS, VULCANISABLES PAR HYDROSILYLATION
25 EN PRÉSENCE D'UN COMPLEXE PLATINIQUE**

1 - PRÉPARATION DE LA PARTIE A DU BICOMPOSANT :

30 Dans un mélangeur planétaire, on introduit, dans les proportions indiquées dans le tableau I ci-après :

- i - l'huile polydiméthylsiloxane α , ω (diméthylvinylsiloxy) de haute viscosité

600 mPa.s environ et contenant 1,5 % molaire de groupements $(CH_3)_2(CH_2 = CH)SiO_{1/2}$,

- ii - les charges de type quartz broyé (commercialisé par la Société SIFRACO sous la dénomination C 600) et diatomées (commercialisées par le groupe JOHNS MANVILLE sous la dénomination CELITE SF),

l'introduction des charges se fait lentement, sous faible agitation (60 tours/min).

Le mélange est ensuite porté à 120° C durant 2 heures sous forte agitation (250 tours/min).

Les charges de type Fe_2O_3 ou TiO_3Ba sont ensuite introduites lentement sous faible agitation (60 tours/min).

Le mélange est maintenu 1 heure à 120° C sous forte agitation (250 tours/min).

Le mélange est ensuite porté à température ambiante et on lui additionne les huiles suivantes : huile poly(diméthylsiloxyl)(méthylhydrogénosiloxyl) α , ω diméthylhydrogénosiloxyl de basse viscosité 25 mPa.s et contenant 0,25 % molaire d'H et l'huile polydiméthylsiloxane α , ω (diméthylvinylsiloxyl) de viscosité 20 mPa.s et contenant 7,70 % molaire de groupements $(CH_3)_2(CH_2 = CH)SiO_{1/2}$.

La composition est ensuite filtrée.

2 - PRÉPARATION DE LA PARTIE B DU BICOMPOSANT :

Dans un réacteur, à température ambiante, on mélange, dans les proportions indiquées dans le tableau I ci-après :

- de l'huile polydiméthylsiloxane α , ω (diméthylvinylsiloxyl) de haute viscosité 600 mPa.s environ,

- de l'huile polydiméthylsiloxane α , ω (diméthylvinylsiloxyl) de moyenne viscosité 200 mPa.s environ et contenant 2,8 % molaire de groupements $(CH_3)_2(CH_2 = CH)SiO_{1/2}$,

- de Pt métal, catalyseur de réticulation introduit sous la forme d'un complexe organométallique, de type KARSTEDT,

- et du tétraméthylvinyltétrasiloxane destiné à régler la cinétique de réticulation.

3 - PRÉPARATION DU BICOMPOSANT :

Le bicomposant est obtenu par mélange, à température ambiante, de 100 parties en poids de la partie A et de 10 parties en poids de la partie B.

TABLEAU I

| | A 100 parties en poids | B 10 parties en poids | A + B 110 parties en poids |
|---|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| a) Huile SiVi haute viscosité | 28,00 | 1,790 | 29,790 |
| a') Huiles SiVi moyenne et basse viscosité | 2,00 | 8,170 | 10,170 |
| b) Huile SiH | 4,7 | | 4,700 |
| c) Catalyseur | | 0,001 | 0,001 |
| d) $TiBaO_3$ | 43,6 | | 43,600 |
| e) Charges de renfort (quartz + diatomées) | 21,7 | | 21,700 |
| f) Ralentisseur | | 0,029 | 0,029 |
| TOTAL | 100,00 | 9,990 | 109,99 |

4 - RÉSULTATS :

Le tableau II qui suit, donne un exemple comparatif d'une composition de matériau élastomère selon l'invention (essai) et d'un témoin négatif (témoin), ainsi que les propriétés physiques et diélectriques propres à cet essai et à ce témoin.

TABLEAU II

5

10

15

20

25

| COMPOSITIONS DE MATERIAUX ELASTOMERES POUR MOULAGE HAUTE FREQUENCE | | |
|--|---------------|---------------|
| PARTIES A (parties en poids) | | |
| | TEMOIN | ESSAI |
| a) Huile SiVi haute viscosité | 442 | 280 |
| a') Huile SiVi basse viscosité | - | 20 |
| c) SIFRACO C 600 (Quartz) | 320 | 99 |
| e) CELITE SUPERFLOSS (Diatomées) | 195 | 118 |
| d) $TiBaO_3$ | - | 436 |
| b) Huile SiH | 43- | 47 |
| PARTIES B (parties en poids) | | |
| a) Huile SiVi haute viscosité | 18 | 18 |
| a') Huile SiVi moyenne viscosité | 82 | 82 |
| c) Catalyseur | 105 ppm Pt | 105 ppm Pt |
| f) Ralentisseur | (0,3) | (0,3) |
| Ratio A/B (parties en poids) | 100/10 | 100/10 |
| PROPRIETES PHYSIQUES ET DIELECTRIQUES | | |
| Dureté SHORE à 24 h (DSA) | 64 | 64 |
| Dureté SHORE à 96 h (DSA) | 66 | 65 |
| Résistance rupture, MPa | 2,3 | 2,3 |
| Allongement rupture, % | 147 | 109 |
| Permittivité diélectrique | 3,9 | 5,5 |
| Tg delta | < 10-2 | < 10-2 |

REVENDECATIONS :

1 - Matériau élastomère destiné à la réalisation de moules pour le moulage de matières plastiques durcissables, par activation au moyen d'un rayonnement électromagnétique dont la fréquence appartient à l'un des domaines
 5 suivants : hautes fréquences, très hautes fréquences, ultra hautes fréquences, comprenant au moins une composition élastomère silicone vulcanisable à froid (EVF) et une charge minérale,

caractérisé :

- en ce que la composition élastomère silicone est du type de
 10 celles réticulables par hydrosilylation (ou polyaddition,),
- et en ce que la charge comporte au moins un composé
 céramique.

2 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé
 céramique est choisi parmi :

- 15 - les ferrites et/ou les sels complexes de formule :



dans laquelle :

- M^1 est un métal alcalinoterreux,
- M^2 est un métal sélectionné dans la colonne 4b de la
 20 classification périodique, telle que publiée dans la 64ème édition du "HANDBOOK OF CHEMISTRY",
- et/ou les mélanges de ces céramiques.

3 - Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé
 céramique est le titanate de baryum ($BaTiO_3$), de calcium ($CaTiO_3$), de strontium
 25 ($SrTiO_3$), le zirconate de magnésium ($MgZrO_3$) ou un mélange de ceux-ci, le titanate de baryum étant plus particulièrement préféré.

4 - Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé
 en ce que le composé céramique est présent à raison de 10 à 200, de préférence de
 30 à 150 parties en poids, pour 100 parties en poids de la composition élastomère
 30 silicone.

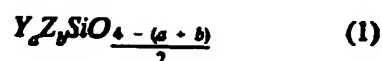
5 - Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé

en ce que la composition élastomère silicone comprend :

- (I) - au moins un organopolysiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, de préférence vinyles, liés au silicium,
- (II) - au moins un organopolysiloxane présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium,
- (III) - une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, qui est composé d'au moins un métal appartenant au groupe de platine,

la réticulation de cette composition s'opérant par addition (hydrosilylation) d'au moins un groupe vinyle de (I) sur au moins une fonction hydrure de (II) et étant catalysée par (III).

6 - Matériau selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'organopolysiloxane (I) présente des motifs de formule :



dans laquelle :

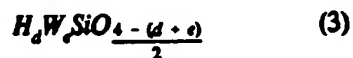
- Y est un groupe vinyle,
- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle et totyle et phényle,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise

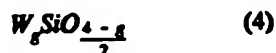
entre 0 et 3.

7 - Matériau selon la revendication 5 ou la revendication 6, caractérisé en ce que l'organopolysiloxane (II) comporte des motifs siloxyle de formule :



dans laquelle :

- 5 - W est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus et, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xyle et tolyle et phényle,
- 10 - d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2, d + e a une valeur comprise entre 1 et 3, - éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne (4) :



dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

- 15 8 - Matériau selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que les proportions de (I) et de (II) sont telles que le rapport molaire des atomes d'hydrogène liés au silicium dans (II) sur les radicaux vinyliques liés au silicium dans (I) est compris entre 0,4 et 10, de préférence entre 0,6 et 5.

- 20 9 - Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la charge comporte, en outre, au moins un autre agent de renfort sélectionné parmi les matières siliceuses, de préférence parmi la liste de produits suivants : silice (quartz), avantageusement sous forme broyée, diatomées et leurs mélanges.

- 25 10 - Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que, pour 100 parties en poids de composition élastomère silicone, la quantité d'agent de

renfort est inférieure ou égale à 120 parties en poids, de préférence à 100 parties en poids, ladite quantité étant, plus préférentiellement encore, comprise entre 20 et 90 parties en poids.

5 11 - Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la composition élastomère silicone comprend au moins un ralentisseur de la réaction d'addition, choisi parmi les polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques et substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré.

10 12 - Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé :

- en ce que la composition élastomère silicone est du type système bicomposant,
 - et en ce que le matériau se présente sous forme de système précurseur non durci et en deux parties A et B, séparées et de nature différente, l'une de ces parties A et B comprenant le catalyseur (III) et une seule espèce (I) ou (II) de polyorganosiloxane.
- 15

20 13 - Matériau selon la revendication 12, caractérisé en ce que la composition des parties A et B est établie de telle sorte que leurs viscosités intrinsèques permettent leur mélange et leur façonnage dans la forme d'empreinte visée pour les moules, avant durcissement.

25 14 - Procédé de fabrication de moules pour le moulage de matières plastiques durcissables par activation au moyen d'un rayonnement électromagnétique dont la fréquence appartient à l'un des domaines suivants : hautes fréquences, très hautes fréquences, ultra hautes fréquences,

30 caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en oeuvre le matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, à le faire durcir au besoin et à le façonner dans la forme d'empreinte souhaitée, cette mise en forme pouvant être effectuée avant, pendant ou après le durcissement du matériau.

 15 - Procédé de moulage de matières plastiques durcissables, caractérisé en ce qu'il consiste à injecter de la matière plastique durcissable à l'état fluide dans

un moule constitué par du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, puis à activer cette matière plastique par un rayonnement électromagnétique dont la fréquence appartient à l'un des domaines suivants : hautes fréquences, très hautes fréquences, ultra hautes fréquences.

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | Revendications concernées de la demande examinée |
|--|--|-------------|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| D,X | US-A-4 441 876 (MICHEL MARC) * revendications 1,3,4 * * colonne 8, ligne 29 - ligne 51 * * colonne 10, ligne 20 - ligne 53 * --- | 1 | |
| X | US-A-5 260 364 (THEODORE D. JOHNSON) * revendications 1,7-9 * * colonne 7, ligne 12 - ligne 14 * --- | 1 | |
| X | US-A-4 980 384 (MASAHARU TAKAHASHI) * revendications 1-12 * * colonne 1, ligne 57 - colonne 2, ligne 34 * * colonne 4, ligne 21 - ligne 66 * * colonne 5, ligne 16 - colonne 6, ligne 2 * --- | 1 | |
| D,A | EP-A-0 333 538 (AUTOMOBILES PEUGEOT) * revendications 1,12 * * page 4, ligne 17 - ligne 32 * --- | 1 | |
| A | INTERNATIONAL POLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY vol. 14, no. 5, 1987 pages 19 - 20 A.G. ALEKSEEV 'The problem of heat-stabilisation of ferrite-filled siloxane vulcanisates' ----- | 1 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) |
| | | | C08K C08L |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 7 Septembre 1994 | | Depijper, R | |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un motif une revendication ou arrière-plan technologique général : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie en principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

1
EPO FORM (int. cl. 5) (PCT)

STN Karlsruhe

L5 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
 ACCESSION NUMBER: 1995-265308 [35] WPIDS
 DOC. NO. NON-CPI: N1995-204146
 DOC. NO. CPI: C1995-120821
 TITLE: Elastomeric material for making moulds for moulding
 radiation curable plastics - comprising a silicone
 elastomer crosslinkable by hydrosilylation and a ceramic
 filler.
 DERWENT CLASS: A26 A32 A88 E32 X25
 INVENTOR(S): CHAMPION, G; PECCOUX, P
 PATENT ASSIGNEE(S): (RHON) RHONE POULENC CHIM
 COUNTRY COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

| PATENT NO | KIND | DATE | WEEK | LA | PG | MAIN | IPC |
|------------|------|----------|-----------|----|----|------------|-----|
| FR 2715407 | A1 | 19950728 | (199535)* | | 24 | C08L083-10 | <-- |

APPLICATION DETAILS:

| PATENT NO | KIND | APPLICATION | DATE |
|------------|------|--------------|----------|
| FR 2715407 | A1 | FR 1994-1111 | 19940127 |

PRIORITY APPLN. INFO: FR 1994-1111 19940127
 INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C08L083-10
 SECONDARY: B29C033-40; B29C035-08; C08K003-24

BASIC ABSTRACT:

FR 2715407 A UPAB: 19950905
 An elastomeric material for making moulds for moulding plastics materials
 that are curable by activation with electromagnetic radiation having a
 frequency in the high frequency (HF), very high frequency (VHF) or ultra
 high frequency (UHF) band, comprises (i) a cold curing silicone rubber
 compsn. of the type that crosslinks by hydrosilylation (or polyaddition)
 and (ii) a mineral filler comprising at least one ceramic compsn.

ADVANTAGE - The moulds have excellent conformational and dimensional
 stability, high transparency to the activating radiation, good capacity
 for heat removal, good durability (e.g., at least 900 moulding cycles
 before the first signs of deterioration), and good demoulding (mould
 release) characteristics.

Dwg.0/0

FILE SEGMENT: CPI EPI
 FIELD AVAILABILITY: AB; DCN
 MANUAL CODES: CPI: A06-A00E2; A08-R; A11-C02B; A11-C02D; A12-H05;
 E35-K04; E35-L